

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

11.11.2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 DEC 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 54 652.9
Anmeldetag: 22. November 2003
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
65929 Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Veresterung von Alkoholen mit
olefinisch ungesättigten Carbonsäuren
IPC: C 07 C, C 07 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Walner

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung**5 Verfahren zur Veresterung von Alkoholen mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, bei dem man Oxazoline (4,5-Dihydro-1,3-oxazole) als Stabilisatoren verwendet.

- 10 Unter den Estern der olefinisch ungesättigten Carbonsäuren sind besonders die (Meth)acrylsäureester technisch interessant, da sie Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren darstellen, die in vielfältigen Bereichen Anwendungen finden. Der Begriff (Meth)acrylsäureester steht für
- 15 Methacrylsäureester und Acrylsäureester. Die vorliegende Erfindung ist mit besonderem Vorteil zur Herstellung dieser Ester anwendbar und wird nachfolgend am Beispiel von (Meth)acrylsäureestern beschrieben.

- Bei der Herstellung der Ester von Alkoholen mit olefinisch ungesättigten
20 Carbonsäuren sind verschiedene Probleme zu beachten. Zum einen neigen olefinisch ungesättigte Carbonsäuren unter dem Einfluss von Hitze oder Licht zur Polymerisation. Vor allem bei der Herstellung und destillativen Reinigung sind sie Temperaturen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte Polymerisation auslösen können. Die Polymerbildung kann auch dadurch verursacht werden, dass am
25 kälteren Reaktordeckel oder anderen Bauteilen der Anlage die Dämpfe der nicht stabilisierten ungesättigten Carbonsäure kondensieren und dort polymerisieren. Die Folge ist eine Verschmutzung der Apparaturen, ein Verstopfen von Leitungen und Pumpen und die Belegung von Kolonnenböden und Wärmetauscheroberflächen („fouling“). Das Reinigen der Anlagen ist ein aufwändiger, teurer und
30 umweltbelastender Vorgang, der zudem die Verfügbarkeit der Anlagen stark reduziert.

Der Stand der Technik offenbart verschiedene Verfahren, um den

Reinigungsaufwand gering zu halten.

- DE 100 36 879 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure durch Umesterung, bei dem durch Rückführung der organischen
- 5 Phase des Destillats aus dem nicht trennwirksamen Bereich der Kolonne in die Reaktionszone die Polymerablagerung in den Kolonnen verhindert wird.
- DE 101 27 938 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Umesterung, wobei ein inertes Gas oder Gasgemisch
- 10 durch die Reaktionszone geleitet wird. Zusätzlich wird eine Stabilisatorlösung in die Kolonnen eingesprührt. Dadurch wird verhindert, dass sich Polymerisat auf den Wärmetauscheroberflächen bildet.
- DE 100 63 175 A1 beschreibt die Direktveresterung von höheren Alkoholen. Das
- 15 Verfahren beruht darauf, dass in einem Reaktor mit Umlaufverdampfer gearbeitet wird und ein Teil des Destillats (Cyclohexan als Schleppmittel) in dem Umlaufverdampfer zurückgeführt wird. Dadurch kann man auf Kupfersalze als Stabilisatoren verzichten.
- 20 DE 100 63 176 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Direktveresterung von höheren Alkoholen. Es wird Cyclohexan als Schleppmittel verwendet. Das Verfahren beruht darauf, dass ein Teil der Packung in der Destillationskolonne aus Kupfer oder einem kupferhaltigen Werkstoff besteht. Dadurch kann man auf Kupfersalze als Stabilisatoren verzichten.
- 25 DE 100 63 511 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkylpolyalkylenglykolestern monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren über Direktveresterung. Es wird bei Normaldruck oder Überdruck verestert und dann nur kurzzeitig bei reduziertem Druck das Wasser abdestilliert und anschließend wieder
- 30 bei Normaldruck oder erhöhtem Druck die Veresterung fortgesetzt.

EP 874 870 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyglykol(meth)acrylaten durch Umesterung. Als Katalysatoren werden Ca(OH)_2

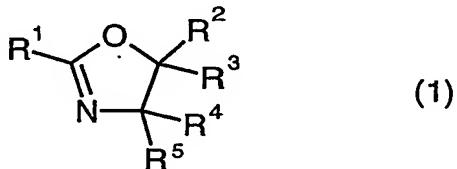
oder Mischungen mit LiCl eingesetzt. Als Stabilisatoren dienen Hydrochinone oder Phenole oder sterisch gehinderte Amine.

- Aufgabe vorliegender Erfindung war es, verbesserte Stabilisatoren für olefinisch ungesättigte Carbonsäuren aufzufinden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Ester von olefinisch ungesättigten Carbonsäure unter Verwendung von Oxazolinen hergestellt werden können. Durch den Einsatz der Oxazoline wird verhindert, dass die verwendeten Apparaturen wie z.B. Leitungen, Kolonnen und Wärmetauscher durch Ablagerungen von Polymerisaten verstopt oder verschmutzt werden. Dadurch sinkt der Aufwand zur Reinigung der Anlagen und die Verfügbarkeit der Anlage wird verbessert.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Estern aus Alkoholen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren durch Umsetzung eines Alkohols mit einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure oder einem reaktiven Derivat einer solchen, wobei 1 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches aus Alkohol und olefinisch ungesättigter Carbonsäure/Carbonsäurederivat, mindestens eines Oxazolins der Formel 1

20

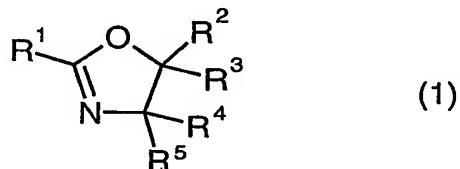


zugegen ist, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel 1 als Stabilisatoren in der Umsetzung zwischen Alkoholen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten, wobei 1 ppm bis

1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches aus Alkohol und Carbonsäure/Carbonsäurederivat, der Verbindung der Formel 1 zur Anwendung kommen.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend
- einen Alkohol
 - eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure oder ein reaktives Derivat einer solchen,
- wobei das molare Verhältnis zwischen A) : B) zwischen 1 : 0,2 und 1 : 15 liegt, sowie
- 10 C) 1 ppm bei 1 Gew.-% , bezogen auf das Gesamtgewicht von A) und B), einer Verbindung der Formel 1



- 15 worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform stehen R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Wasserstoff oder Methylgruppen.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten
- 25 R¹ Methyl
 R² und R³ Wasserstoff
 R⁴ und R⁵ Wasserstoff oder Methyl.

- Die erfindungsgemäßen Oxazoline werden in Mengen von bevorzugt 10 ppm bis
- 30 0,5 Gew.-%, besonders 50 ppm bis 0,1 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsgemisch

aus Alkohol und Carbonsäure/Carbonsäurederivat eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ester können verschiedene Methoden verwendet werden wie z.B. die Umsetzung von reaktiven Carbonsäurederivaten, wie

- 5 beispielsweise Säurehalogenide oder Ester, mit den Alkoholen, oder die Direktveresterung der olefinisch ungesättigte Carbonsäure mit Alkoholen. Es kann sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel gearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich generell für die Herstellung von Estern ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt alpha, beta-ungesättigter Carbonsäureester und besonders bevorzugt für Ester olefinisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und olefinisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen.

- 10
- 15 Als monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren kommen bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure in Betracht. Es können auch die entsprechenden Anhydride wie z.B. Maleinsäureanhydrid, oder die entsprechenden Säurechloride verwendet werden. Bei der Umesterung kommen die entsprechenden 20 Säureester wie z.B. die Methyl- oder Ethylester als Ausgangsmaterial zum Einsatz.

Als Alkohole können ein- oder mehrwertige Alkohole, die verzweigt, unverzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt sein können, mit bis zu 500 Kohlenstoffen, eingesetzt werden. Solche Alkohole sind beispielsweise

25

- C_1 bis C_{30} -Monoalkohole, wie beispielsweise 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, Lauryl-, Stearyl- oder Behenylalkohol;
- C_1 bis C_{12} -Alkyl-substituierte Cyclopentanole oder Cyclohexanole, wie beispielsweise tert.-Butylcyclohexanol;
- 30 C_2 bis C_{20} -Diole, wie beispielsweise Ethylenglykol, Phenylethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, oder 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, und deren Mono- C_1 -bis C_{30} -alkylether;
- aromatische ein- oder mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Phenole, Resorcin

oder Tannin,

Polyethylen- und Polypropylenglykole, wie beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und deren Mono-C₁- bis C₃₀-alkylether;

- 5 Triole und höhere Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Polyglycerine, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder C₁- bis C₃₀-alkylether davon mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe; die alkoxylierten Derivate der genannten Alkohole, wie beispielsweise Ethoxylate, Propoxylate, Butoxylate.

10

Zur Herstellung der alkoxylierten Alkohole oder Phenole wird ein Mol eines Alkohols oder Phenols mit 1 bis 300 Mol eines Alkylenoxids mit 2 bis 20 C-Atomen umgesetzt.

Als Alkylenoxide kommen beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid in Betracht. Man kann sowohl ein Alkylenoxid oder mehrere

- 15 Alkylenoxide and den Alkohol oder das Phenol anlagern. Werden mehrere Alkylenoxide angelagert so können die einzelnen Alkylenoxide im Produkt statistisch verteilt oder in Blöcken angeordnet sein.

Beispiele für alkoxylierte Alkohole sind Methylpolyethylenglykole die 3, 10, 25, 40,

- 20 100 oder 200 Mol Ethylenoxid enthalten, die durch Umsetzung von Methanol mit 3, 10, 25, 40, 100 oder 200 Mol Ethylenoxid erhalten werden. Entsprechend können auch langketige Alkohole wie z.B. Butanol, Dodecylalkohol, Isododecylalkohol, Strearylalkohol, Behenylalkohol, Oleylalkohol, C₈- bis C₂₀-Oxoalkohole, C₃- bis C₂₀-Alkylphenole oder Arylphenole mit entsprechenden Mengen Ethylenoxid umgesetzt werden.

- 25 Ebenso können Alkohole die weitere Heteroatome enthalten eingesetzt werden, wie beispielsweise Alkoxylate von primären oder sekundären Aminen, wie beispielsweise Oleylaminethoxylate, Didecylaminethoxylate oder Kokosfettaminpropoxylate und 30 Amidalkoxylate, wie beispielsweise Ölsäureamidethoxylate.

Auch sind Verbindungen wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Dimethyl Ethan-1-ol, 3-Dimethylaminopropan-1-ol, 1-Dimethylaminopropan-2-ol,

2-Dimethylaminopropan-1-ol, 6-Dimethylaminohexan-1-ol, 2-Diethylaminoethyn-1-ol, 3-Diethylaminopropan-1-ol, 6-Diethylaminohexan-1-ol, 2-Dibutylaminoethan-1-ol, 3-Dibutylaminopropan-1-ol, und 6-Dibutylaminohexan-1-ol als Alkohole im Sinne vorliegender Erfindung einsetzbar.

5

Das molare Verhältnis Alkohol : ungesättigte Carbonsäure liegt vorzugsweise im Bereich 1: 0,2 bis 15, insbesondere im Bereich 1:0,8 bis 15.

- Neben dem erfindungsgemäßen Stabilisator nach Formel 1 können die nach dem 10 Stand der Technik bekannten Stabilisatoren verwendet werden. Übliche Stabilisatoren sind N-Oxyle wie z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin , 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidn-N-Oxy, Phenole und Naphthole wie z.B. Hydrochinon, Naphthochinon, p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-Methyl-15 2,3-di-tert.-butylphenol, Ionol K 65®, p-Methoxyphenol, Butylhydroxyanisol oder 4-Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamene, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können, Hydroxylamine, wie z.B. N,N- Diethylhydroxylamin, phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit oder 20 schwefelhaltige Verbindungen, wie z.B. Schwefeldioxid, Diphenylsulfid, Phenothiazin oder 5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenylsulfid sowie Irganox®-Typen, Cupferron-Typen® und Kupfer-Salze.

- Diese Verbindungen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Die 25 Mengen reichen von 10 ppm bis 5 Gew.-% meistens von 50 ppm bis 3 Gew.-% bezogen auf den eingesetzten Alkohol. Die Reaktion kann in einer Inertgasatmosphäre (wie z.B. Stickstoff, Argon, Helium) oder auch gegebenenfalls unter Zugabe von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen durchgeführt werden.
- Bei der Veresterung können die nach dem Stand der Technik bekannten 30 Katalysatoren verwendet werden. Übliche Veresterungskatalysatoren sind Schwefelsäure, schweflige Säure, Dischwefelsäure, Polyschwefelsäuren, Schwefeltrioxid, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, C₁-C₃₀-

- Alkylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Schwefelsäuremonoester von C₁-C₃₀-Alkoholen wie Dodecylsulfat, Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester von C₁-C₃₀-Alkoholen, Chlorwasserstoffsäure, Perchlorsäure, saure Ionentauscher,
- 5 Heteropolysäuren, „solid super acids“, sowie Salze dieser Säuren, Lewissäuren wie Bortrichlorid, Aluminiumsulfat und Eisentrichlorid.

- Bei der Umesterung können sämtliche im Stand der Technik beschriebenen Katalysatoren verwendet werden wie beispielsweise Magnesium-, Aluminium- oder
- 10 Titan-Alkoholate wie Tetramethyl-, Tetraethyl, Tetraisopropyl-, Tetrapropyl, Tetraisobutyl, und Tetrabutyltitannat, Titanphenolate, Zirkoniumalkoholate oder auch Alkoholate mit weiteren Funktionalitäten in den Liganden, Metallchelatverbindungen von beispielsweise Hafnium, Titan, Zirkon oder Calcium, Alkali- und Magnesiumalkoholate, organische Zinnverbindungen wie Dibutylzinnoxid oder
- 15 Dibutylzinoxychlorid oder Calcium- und Lithiumverbindungen, beispielsweise -Oxide, -Hydroxide, -Carbonate oder -Halogenide, Cyanate von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen oder basische Trägerkatalysatoren.

- Der Katalysator wird gegebenenfalls in Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 10, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch eingesetzt.

- Die Veresterungen können bei Temperaturen von 40 bis 180°C durchgeführt werden. Bevorzugt wird im Bereich von 80 bis 140°C gearbeitet. Die Veresterung
- 25 wird vorzugsweise mit einem Überschuss an ungesättigter Carbonsäure durchgeführt. Vorzugsweise wird in einem Druckbereich von 1 mbar bis 10 bar gearbeitet.

Die Veresterung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Beispiele

Beispiel 1

- In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von $2,2 \text{ m}^3$ wurden 1400 kg eines Methylpolyethylenglykols der Molmasse 1100, 175 kg Methacrylsäure, 9,7 kg konz. (97 %) Schwefelsäure, 510 g Phenothiazin und 158 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 8 Stunden auf 125°C erwärmt.
- Anschließend wurde der Druck innerhalb von 8 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 14 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 97 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

15 Beispiel 2

- In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von $2,2 \text{ m}^3$ wurden 1166 kg eines mit Laurylalkohol gestarteten Ethoxylats mit durchschnittlich 7 Einheiten Ethylenoxid, 319 kg Methacrylsäure, 11,7 kg konz. (97%) Schwefelsäure, 3,2 kg Unterphosphorige Säure, 920 g Phenothiazin, 280 g para-Methoxyphenol und 233 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 3 Stunden auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 8 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 3 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 99 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

Beispiel 3

- In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von $2,2 \text{ m}^3$ wurden 990 kg Behenylalkohol, 543 kg Xylol, 266 kg Acrylsäure, 16,5 kg para-Toluolsulfonsäure, 2,3 kg para-Methoxyphenol und 247 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Nun wurde auf 130°C erwärmt und innerhalb von 6 Stunden die Temperatur auf 170°C erhöht. Dabei wurde das anfallende Reaktionswasser als Azeotrop abdestilliert und das

Xylool wieder in die Reaktion zurückgeführt. Nachdem keine Wasserabscheidung mehr festgestellt werden konnte wurde über NMR ein Umsetzungsgrad von 98% ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels, der Kolonne und dem Abscheider keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate

5 festgestellt werden.

Beispiel 4

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von 2,2 m³ wurden 1300 kg eines Polyethylenglykols mit einer mittleren Molmasse von 600, 259 kg Methacrylsäure, 10 11,5 kg konz. (97 %) Schwefelsäure, 1044 g Phenothiazin, 396 g Ionol K 65[®] und 466 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 4 Stunden bei 500 mbar auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 4 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 4 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und 15 Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 98 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

20

Beispiel 5

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von 2,2 m³ wurden 1400 kg eines Methylpolyethylenglykols mit einer mittleren Molmasse von 750, 259 kg Methacrylsäure, 9,5 kg konz. (97 %) Schwefelsäure, 746 g Phenothiazin, 280 g Ionol 25 K 65[®] und 233 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 2 Stunden bei 500 mbar auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 10 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 4 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 96 % ermittelt. 30 Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel ohne Oxazolin)

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von $2,2 \text{ m}^3$ wurden 1400 kg eines Methylpolyethylenglykols mit einer mittleren Molmasse von 750, 259 kg Methacrylsäure, 9,5 kg konz. (97 %) Schwefelsäure, 746 g Phenothiazin und 280 g Ionol K 65[®] vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 2 Stunden bei

5 500 mbar auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 10 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 4 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 96% ermittelt. Nach dem Entleeren wären im Kessels Ablagerungen und Verschmutzungen durch

10 Polymerisate vorzufinden. Ebenso hatten sich in den Anlagenbereichen, in denen das Destillat kondensierte, Polymerisate gebildet.

Beispiel 7

In einem Reaktor mit einem Volumen von $2,1 \text{ m}^3$ wurden 1189 kg eines mit

15 Laurylalkohol gestarteten Ethoxylats mit durchschnittlich 7 Einheiten Ethylenoxid, 497 kg Methacrylsäuremethylester, 25,9 kg Titanitetraisopropylat, 770 g Butylhydroxytoluol, 442 g para-Methoxyphenol und 178 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff auf 105°C erwärmt und begonnen, das gebildete Methanol zusammen mit überschüssigem

20 Methacrylsäuremethylester abzudestillieren. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb von 7 Stunden langsam auf 150°C erhöht und dort für 2 Stunden gehalten. Schließlich wurde die Temperatur auf 130°C gesenkt und bei 5 mbar Druck der überschüssige Methacrylsäuremethylester abdestilliert. Über NMR wurde ein

25 Umsetzungsgrad von 99 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

Beispiel 8

In einem Reaktor mit einem Volumen von $2,1 \text{ m}^3$ wurden 1109 kg N,N-

30 Didecylaminoethanol, 586 kg Methacrylsäuremethylester, 3,2 kg Lithiumhydroxid, 1,9 kg Phenothiazin und 320 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 8 Stunden auf 105°C erwärmt und das gebildete Methanol zusammen mit überschüssigem Methacrylsäuremethylester abdestilliert.

Anschließend wurde der Druck innerhalb von 6 Stunden langsam auf 300 mbar abgesenkt und dort für 2 Stunden gehalten. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 96 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch

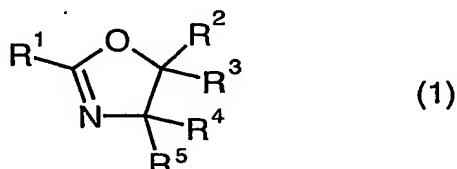
5 Polymerisate festgestellt werden.

Beispiel 9

In einem Reaktor mit einem Volumen von $2,1 \text{ m}^3$ wurden 1385 kg eines mit Talgfettalkohol gestarteten Ethoxylats mit durchschnittlich 25 Einheiten Ethylenoxid, 10 305 kg Methacrylsäuremethylester, 10,2 kg Titan tetraisopropylat, 1,17 kg Butylhydroxyanisol, 850 g N,N-Diethylhydroxylamin und 277 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff auf 120°C erwärmt und begonnen das gebildete Methanol zusammen mit überschüssigem Methacrylsäuremethylester abzudestillieren. Anschließend wurde die Temperatur 15 innerhalb von 9 Stunden langsam auf 150°C erhöht und dort für 2 Stunden gehalten. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 94 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern aus Alkoholen und olefinisch
ungesättigten Carbonsäuren durch Umsetzung eines Alkohols mit einer olefinisch
5 ungesättigten Carbonsäure oder einem reaktiven Derivat einer solchen, wobei 1 ppm
bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches aus Alkohol und
olefinisch ungesättigter Carbonsäure/Carbonsäurederivat, mindestens eines
Oxazolins der Formel 1



10

zugegen ist, worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte,
cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-
Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R¹, R², R³,
15 R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig
voneinander für Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12
Kohlenstoffatomen stehen.

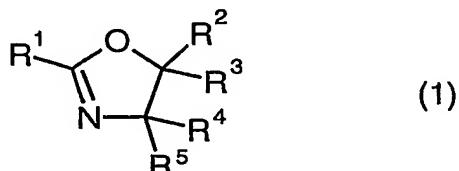
3. Verfahren nach Anspruch 2, worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig
voneinander für Wasserstoff oder Methylgruppen stehen.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin
25 R¹ Methyl
R² und R³ Wasserstoff
R⁴ und R⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die
30 Oxazoline der Formel 1 in Mengen von 10 ppm bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das

Reaktionsgemisch aus Alkohol und Carbonsäure/Carbonsäurederivat eingesetzt werden.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel 1



5

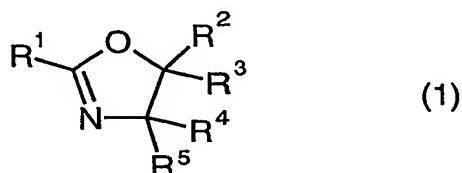
worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können, als Stabilisatoren in der Umsetzung zwischen 10 Alkoholen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten, wobei 1 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs aus Alkohol und Carbonsäure/Carbonsäurederivat, der Verbindung der Formel 1 zur Anwendung kommen.

15 7. Zusammensetzung, enthaltend

- A) einen Alkohol
- B) eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure oder ein reaktives Derivat einer solchen,

wobei das molare Verhältnis zwischen A) : B) zwischen 1 : 0,2 und 1 : 15 liegt, sowie

- C) 1 ppm bei 1 Gew.-% , bezogen auf das Gesamtgewicht von A) und B), einer Verbindung der Formel 1



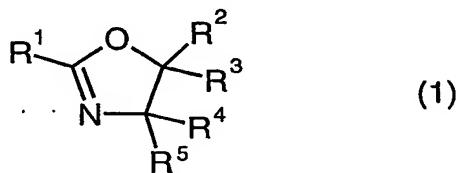
25 worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5

gleich oder verschieden sein können.

Zusammenfassung

Verfahren zur Veresterung von Alkoholen mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Estern aus Alkoholen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren durch Umsetzung eines Alkohols mit einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure oder einem reaktiven Derivat einer solchen, wobei 1 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches aus Alkohol und olefinisch ungesättigter
- 10 Carbonsäure/Carbonsäurederivat, mindestens eines Oxazolins der Formel 1



- zugegen ist, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte,
15 cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können.